

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

GALLIUM NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING ELEMENT

Patent Number: JP6260681
Publication date: 1994-09-16
Inventor(s): NAKAMURA SHUJI; others: 01
Applicant(s): NICHIA CHEM IND LTD
Requested Patent: ☐ JP6260681
Application Number: JP19930070874 19930305
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L33/00
EC Classification:
Equivalents: JP2560964B2

Abstract

PURPOSE: To provide a high-output light emitting element by using a p-n junction gallium nitride compound semiconductor.
CONSTITUTION: An n-type $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (where X is set to a range of $0/\text{cm}^3 > -5 \times 10^{21} / \text{cm}^3$).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開 号

特開平6-260681

(43)公開日 平成6年(1994)9月16日

(51)Int.Cl.
H01L 33/00

識別記号 庁内整理番号
C 7376-4M

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 FD (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-70874

(22)出願日 平成5年(1993)3月5日

(71)出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72)発明者 岩佐 成人

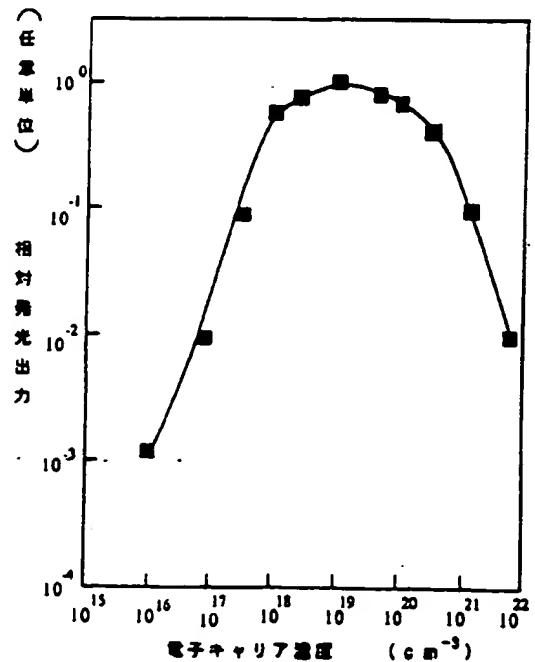
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子

(57)【要約】

【目的】 p-n接合の窒化ガリウム系化合物半導体を用い、発光素子の発光出力を向上させる。

【構成】 n型窒化ガリウム系化合物半導体層と、p型窒化ガリウム系化合物半導体層との間に、p型ドーパントをドーピングしたn型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層(但し、 x は $0 < x < 1$ の範囲である。)を発光層として具備し、n型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層の電子キャリア濃度が $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3 \sim 5 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ の範囲である。



R009834

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 n型窒化ガリウム系化合物半導体層と、p型窒化ガリウム系化合物半導体層との間に、p型ドーパントがドーパされたn型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層（但し、 x は $0 < x < 1$ の範囲である。）を発光層として具備することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項2】 前記n型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層の電子キャリア濃度は $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3 \sim 5 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は窒化ガリウム系化合物半導体を用いた発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 GaN 、 GaAlN 、 InGaN 、 InAlGaN 等の窒化ガリウム系化合物半導体は直接遷移を有し、バンドギャップが $1.95\text{eV} \sim 6\text{eV}$ まで変化するため、発光ダイオード、レーザダイオード等、発光素子の材料として有望視されている。現在、この材料を用いた発光素子には、n型窒化ガリウム系化合物半導体の上に、p型ドーパントをドーパした高抵抗なi型の窒化ガリウム系化合物半導体を積層したいわゆるMIS構造の青色発光ダイオードが知られている。

【0003】 MIS構造の発光素子として、例えば特開平4-10665号公報、特開平4-10666号公報、特開平4-10667号公報において、n型 $\text{GaVAl}_{1-x}\text{N}$ の上に、 Si および Zn をドーパしたi型 $\text{GaVAl}_{1-x}\text{N}$ を積層する技術が開示されている。これらの技術によると、 Si 、 Zn を $\text{GaVAl}_{1-x}\text{N}$ にドーパしてi型の発光層とすることにより発光素子の発光色を白色にすることができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記技術のように、p型ドーパントである Zn をドーパし、さらにn型ドーパントである Si をドーパした高抵抗なi型 $\text{GaVAl}_{1-x}\text{N}$ 層を発光層とするMIS構造の発光素子は発光出力が低く、発光素子として実用化するには未だ不十分であった。

【0005】 従って本発明はこのような事情を鑑みて成されたものであり、その目的とするところはp-n接合の窒化ガリウム系化合物半導体を用い、発光素子の発光出力を向上させようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 我々は、窒化ガリウム系化合物半導体の中でも特に InGaN に着目し、 InGaN にp型ドーパントをドーパしても従来のように高抵抗なi型とせず、抵抗率を $10\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の低抵抗なn型とし、このn型 InGaN を発光層としたp-n接合

2

のダブルヘテロ構造の発光素子を実現することにより上記課題を解決するに至った。即ち、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子はn型窒化ガリウム系化合物半導体層とp型窒化ガリウム系化合物半導体層との間に、p型ドーパントがドーパされたn型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ （但し、 x は $0 < x < 1$ の範囲である。）を発光層として具備することを特徴とする。

【0007】 本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、n型およびp型窒化ガリウム系化合物半導体層とは、 GaN 、 GaAlN 、 InGaN 、 InAlGaN 等、窒化ガリウムを含む窒化ガリウム系化合物半導体に、n型であれば例えば Si 、 Ge 、 Te 、 Se 等のn型ドーパントをドーパしてn型特性を示すように成長した層をいい、p型であれば例えば Zn 、 Mg 、 Cd 、 Be 、 Ca 等のp型ドーパントをドーパしてp型特性を示すように成長した層をいう。n型窒化ガリウム系化合物半導体の場合はノンドープでもn型になる性質がある。また、p型窒化ガリウム系化合物半導体層の場合、p型窒化ガリウム系化合物半導体層をさらに低抵抗化する手段として、我々が先に出願した特願平3-357046号に開示するアニーリング処理を行ってもよい。低抵抗化することにより発光出力をさらに向上させることができる。

【0008】 特に、n型 InGaN 層中の電子キャリア濃度は $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3 \sim 5 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ の範囲に調整することが好ましい。電子キャリア濃度が $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ より少ないか、または $5 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ よりも多いと、実用的に十分な発光出力が得られない傾向にある。また、電子キャリア濃度と抵抗率とは反比例し、その濃度がおよそ $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 以下であると、 InGaN は高抵抗なi型となる傾向にあり、電子キャリア濃度測定不能となる。電子キャリア濃度は、例えば、 InGaN 中のp型ドーパント濃度を調整する方法、または InGaN 中にp型ドーパントと同時にn型ドーパントをドーパする方法等によって前記範囲に調整することができる。 InGaN にドーパするp型ドーパント、およびn型ドーパントは特に変わるものではなく、p型ドーパントとしては、前記したように例えば Zn 、 Mg 、 Cd 、 Be 、 Ca 等、n型ドーパントとしては Si 、 Ge 、 Te 、 Se 等が使用できる。

【0009】 また、n型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の x 値は $0 < x < 0.5$ の範囲に調整することが好ましい。 x 値を0より多くすることにより、発光色はおおよそ紫色領域となる。 x 値を増加するに従い発光色は短波長側から長波長側に移行し、 x 値が1付近で赤色にまで変化させることができる。しかしながら、 x 値が0.5以上では結晶性に優れた InGaN が得られにくく、発光効率に優れた発光素子が得られにくくなるため、 x 値は0.5未満が好ましい。

【0010】

3

【作用】図1に、基板上にまずSiをドーブしたn型GaN層を成長させ、次にn型In_{0.15}Ga_{0.85}N層を成長させ、その次にMgをドーブしたp型GaN層を成長させてp-n接合のダブルヘテロ構造の発光素子とし、それを発光ダイオードとして発光させた場合に、前記n型In_{0.15}Ga_{0.85}Nの電子キャリア濃度と、その発光ダイオードの相対発光出力との関係を示す。なお、n型In_{0.15}Ga_{0.85}N層は、p型ドーパントとしてZnをドーブして成長した後、ホール測定装置にてその層の電子キャリア濃度を測定した。図1の各点は左から順に1

10 $\times 10^{16}$ 、 1×10^{17} 、 4×10^{17} 、 1×10^{18} 、 3×10^{18} 、 1×10^{19} 、 4×10^{19} 、 1×10^{20} 、 3×10^{20} 、 1×10^{21} 、 $5 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ の電子キャリア濃度を示している。

【0011】この図に示すように、本発明のn型InGaNを発光層としたダブルヘテロ構造のp-n接合窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の場合、n型InGaNの電子キャリア濃度により発光素子の発光出力が変化する。発光出力はn型InGaN層の電子キャリア濃度が $10^{16}/\text{cm}^3$ 付近より急激に増加し、およそ $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 付近で最大となり、それを超えると再び急激に減少する傾向にある。この図において、現在実用化されているn型GaNとi型GaNよりなるMIS構造の発光素子の発光出力は、本発明の発光素子の最大値の発光出力のおよそ1/100以下でしかなく、また実用範囲を考慮した結果、電子キャリア濃度は $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3 \sim 5 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ の範囲が好ましい。このように、本発明の発光素子において、発光層であるn型InGaN層の電子キャリア濃度の変化により、発光出力が変化するの

30 以下の理由であると推察される。

【0012】InGaNはノンドーブ（無添加）で成長すると、窒素空孔ができることによりn型を示すことは知られている。このノンドーブn型InGaNの残留電子キャリア濃度は、成長条件によりおよそ $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ ぐらいの値を示す。さらに、このn型InGaN層に発光中心となるp型ドーパント（図1の場合はZn）をドーブすることにより、n型InGaN層中の電子キャリア濃度が減少する。このため、p型ドーパントを電子キャリア濃度が極端に減少するようにドーブすると、n型InGaNは高抵抗なi型になってしまう。この電子キャリア濃度を調整することにより発光出力が変化するの

40 以上、ノンドーブのn型InGaN層にp

4

型ドーパントをドーブして電子キャリア濃度を変化させる方法について述べたが、n型InGaN層に電子キャリアを作る他のドナー不純物、即ちn型ドーパントをp型ドーパントと同時にn型InGaN層にドーブしてもよい。

【0014】

【実施例】以下有機金属気相成長法により、本発明の発光素子を製造する方法を述べる。

【0015】【実施例1】よく洗浄したサファイア基板を反応容器内にセットし、反応容器内を水素で十分置換した後、水素を流しながら、基板の温度を1050℃まで上昇させサファイア基板のクリーニングを行う。

【0016】続いて、温度を510℃まで下げ、キャリアガスとして水素、原料ガスとしてアンモニアとTMG（トリメチルガリウム）とを用い、サファイア基板上にGaNよりなるバッファ層を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0017】バッファ層成長後、TMGのみ止め、温度を1030℃まで上昇させる。1030℃になったら、同じく原料ガスにTMGとアンモニアガス、ドーパントガスにシランガスを用い、Siをドーブしたn型GaN層を4μm成長させる。

【0018】n型GaN層成長後、原料ガス、ドーパントガスを止め、温度を800℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、原料ガスとしてTMGとTMI（トリメチルインジウム）とアンモニア、ドーパントガスとしてDEZ（ジエチルジシロ）を用い、Znをドーブしたn型In_{0.15}Ga_{0.85}N層を100オングストローム成長させる。なお、このn型In_{0.15}Ga_{0.85}N層の電子キャリア濃度は $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ であった。

【0019】次に、原料ガス、ドーパントガスを止め、再び温度を1020℃まで上昇させ、原料ガスとしてTMGとアンモニア、ドーパントガスとしてCp2Mg（シクロペンタジエニルマグネシウム）とを用い、Mgをドーブしたp型GaN層を0.8μm成長させる。

【0020】p型GaN層成長後、基板を反応容器から取り出し、アニーリング装置にて窒素雰囲気中、700℃で20分間アニーリングを行い、最上層のp型GaN層をさらに低抵抗化する。

40 【0021】以上のようにして得られたウエハーのp型GaN層、およびn型In_{0.15}Ga_{0.85}N層の一部をエッチングにより取り除き、n型GaN層を露出させ、p型GaN層と、n型GaN層とにオーミック電極を設け、500μm角のチップにカットした後、常法に従い発光ダイオードとしたところ、発光出力は20mAにおいて300μW、発光波長490nmであった。

【0022】【実施例2】実施例1において、n型In_{0.15}Ga_{0.85}N層を成長する際、DEZのガス流量を調整して、電子キャリア濃度を $4 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ とする他は、同様にして青色発光ダイオードを得たところ、20

5

mAにおいて発光出力30 μ W、発光波長490nmであった。

【0023】【実施例3】実施例1において、n型In0.15Ga0.85N層を成長する際、電子キャリア濃度を $1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ とする他は、同様にして青色発光ダイオードを得たところ、20mAにおいて発光出力30 μ W、発光波長490nmであった。

【0024】【実施例4】実施例1において、n型In0.15Ga0.85N層を成長する際、電子キャリア濃度を $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ とする他は、同様にして青色発光ダイオードを得たところ、20mAにおいて発光出力5 μ W、発光波長490nmであった。

【0025】【実施例5】実施例1において、n型In0.15Ga0.85N層を成長する際、電子キャリア濃度を $5 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ とする他は、同様にして青色発光ダイオードを得たところ、20mAにおいて発光出力3 μ W、発光波長490nmであった。

【0026】【実施例6】実施例1において、n型In0.15Ga0.85N層を成長する際、新たにドーパントガスとしてシランガスを加え、ZnおよびSiをドーピングして、電子キャリア濃度を $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ とする他は、同様にして青色発光ダイオードを得たところ、20mAにおいて発光出力300 μ W、発光波長490nmであった。

6

【0027】【比較例1】実施例1のZnドーピングn型In0.15Ga0.85N層を成長させる工程において、原料ガスにTMG、アンモニア、ドーパントガスにDEZを用いて、Znをドーピングした高抵抗なi型Ga_{0.85}N層を成長させる。i型Ga_{0.85}N層成長後、同様にしてi型Ga_{0.85}N層の一部をエッチングし、n型Ga_{0.85}N層を露出させ、n型Ga_{0.85}N層とi型Ga_{0.85}N層とに電極を設けて、MIS構造の発光ダイオードとしたところ、発光出力は20mAにおいて1 μ W、輝度2mcdしかなかった。

10 【0028】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、p型ドーパントをドーピングしたn型InGa_{0.85}Nを発光層とするp-n接合のダブルヘテロ構造としているため、従来のMIS構造の発光素子に比して、格段に発光効率、発光強度が増大する。また、n型InGa_{0.85}N層中の電子キャリア濃度を最適値にすることによって、従来の発光素子に比して、100倍以上の発光出力、および発光輝度を示す。

【0029】

20 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例に係る発光素子のn型InGa_{0.85}N層の電子キャリア濃度と、相対発光出力との関係を示す図。

【図1】

